(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-311401

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. ⁶	1110	鬷別記号	庁内整理番号	FI	1/40		ŧ	支術表示箇所
G 0 3 C	1/40				1/40			
	1/06	502			1/06	502		
	1/83				1/83			
	7/00	5 1 0			7/00	5 1 0		
				審查請求	未請求	請求項の数3	OL	(全 34 頁)
(21)出願番号	}	特顯平8-129769		(71)出願人		·70 朱式会社		TO THE STATE OF TH
(22)出願日		平成8年(1996)5	月24日		東京都線	所宿区西新宿1	「目26割	62号
				(72)発明者	杉野 ラ	元昭		
				(- / 2 / 1		 3野市さくら町:	1 番曲:	1二カ株式会
					社内		- par-ca	
				(70) %n= -iz		> 00		
				(72)発明者				
					東京都	1野市さくら町	1番地:	1二力株式会

社内 (72)発明者 平林 茂人

社内

最終頁に続く

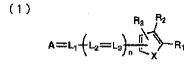
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 特定層を任意に染着することができ、迅速現像処理の脱色性が改良され、かつ、感光材料に悪影響を与えない、新規な耐拡散染料を含有するハロゲン化銀写真感光材料の提供。

【解決手段】 下記式(1)で表される発色現像主葉反応性染料を少なくとも一種含有するハロゲン化銀写真感光材料。



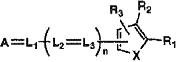
〔式中、Aは酸性核、Xは酸素原子又は硫黄原子、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子又は置換しうる基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一であっても異なっていてもよい。また、 R_1 と R_2 で環を形成してもよい。 L_1 、 L_2 、 L_3 はメチン基、nは0. 1又は2を表す。更に、一般式(1)は分子内にカルバモイル基等、で表される基を少なくとも一つ有する。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される発色現像主 薬反応性染料を含有することを特徴とするハロゲン化銀 写真感光材料。

【化1】

一般式(1)



〔式中、Aは酸性核を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子 10 を少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化 を表し、R,、R,、R,は水素原子又は置換しうる基を 表し、R₁、R₂、R₃は同一であっても異なっていても *

一般式 (2)

*よい。また、R₁とR₂で環を形成してもよい。L₁、 L₂、L₃はメチン基を表し、nは0、1又は2を表す。 更に、一般式(1)は分子内にカルバモイル基、スルフ ァモイル基、スルホンアミド基、-SO,NHCOR。 -CONHSO₁R₄、-CONHCOR₄(R₄はアルキ ル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アル コキシ基、アミノ基を表す。) で表される基を少なくと も一つ有する。〕

【請求項2】 下記一般式(2)で表される油溶性染料 銀写真感光材料。

【化2】

(2)

$$R_{5} \sim R_{9} \qquad R_{9} \qquad R_{7}$$

$$R_{6} \sim R_{9} \sim R_{7}$$

〔式中、R、、R。はアルキル基、シクロアルキル基、ア リール基、複素環基を表し、R,、R。は同一であっても 異なっていてもよい。また、R,とR。で環を形成しても よい。Yは酸素又は硫黄原子を表し、R、R、R、R。は 水素原子又は置換しうる基を表し、R₇、R₈、R₈は同 一であっても異なっていてもよい。また、R,とR。で環 を形成してもよい。し、、し、し、はメチン基を表し、 mは0、1又は2を表す。更に、一般式(2)は分子内 にカルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド 基、-SO,NHCOR,,,-CONHSO,R,,,-C ONHCOR,。(R,。はアルキル基、シクロアルキル 表す。)で表される基を少なくとも一つ有する。)

【請求項3】 前記一般式(1)又は(2)で表される 染料を高沸点溶媒の溶液状態で含むことを特徴とするハ ロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、染色された親水性 コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料(以下単 に写真感光材料ともいう) に関し、更に詳しくは現像処 理中における脱色性が改良され、カブリが少なく、かつ 40 更には感光材料中或いは乳剤塗布液中において経時安定 感度低下をもたらさない新規な耐拡散性染料を含有する ハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年ハロゲン化銀写真感光材料に対する 性能改良の要求はますます厳しく、優れた鮮鋭性や色再 現件などの高画質特性に対してより高水準の要求がなさ れている。

【0003】また、近年は競合する電子写真材料の即時 性に対抗するためにも、より一層の処理時間の短縮、即

光材料に要求されている高画質特性と超迅速処理特性を 実現させるために当業界においては写真感光材料の一層 の薄膜化、ハロゲン化銀や添加剤の最適化の努力がなさ

【0004】一般的にハロゲン化銀写真感光材料中に画 質の向上や感光性乳剤の感度調整の目的で染料を含有さ せることはよく知られていることであり、例えばハレー ション防止、イラジエーション防止、光吸収フィルター に使用されている。また、最近ではカラー写真感光材料 における黄色コロイド銀の代替を目的とした染料(以下 YC染料と称す)やX線写真感光材料におけるクロスオ 基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アミノ基を 30 ーバーカット層の染着染料、印刷写真感光材料における 非感光性乳剤層を染着する染料等その用途は広がってい る。

> 【0005】このような目的に用いられる染料としては その使用目的に応じて良好な吸収スペクトル特性を有す ることは勿論、例えば現像処理中に完全に脱色され、現 像処理中に感光材料から容易に溶出され、処理後には染 料による残色汚染を生じることがなく、その他感光性乳 剤に対してカブリ、減感等の悪影響を及ぼすことがな く、また着色された層から他層へ拡散することがなく、

> 性にも優れていて変褪色を起こさないこと等の諸条件を 満足させるものでなければならない。

【0006】とれらの諸条件を満足させる目的で従来か ら多数の染料が提案されており、例えば、アゾ染料をは じめ、英国特許第506,385号、及び特公昭39-22069号にはオキソノール染料、米国特許第2,4 93,747号にはメロシアニン染料、同1,845, 404号にはスチリル染料等が提案されている。通常と れらの染料は、発色現像主薬と反応するものではなく、 ち超迅速処理適性が要求されている。このような写真感 50 アルカリ溶液中で流出したり、亜硫酸イオンの存在下に

おいて流出するものである。

【0007】これらの染料は水や水と混和する有機溶媒 に溶解させて写真構成層中に添加するのが一般的な方法 であるが、染料が水溶性の場合、染着させたい層に留ま らずに全層に拡散してしまうという問題が生じる。その ため本来の目的を達成しようとすると他層に拡散する分 だけ多量の染料を添加しなければならず、自層、他層と もに例えば感度低下、階調変動、カブリ異常等の好まし くない現象が現われることが明らかとなった。特に、写 真感光材料を経時保存させた場合、カブリの発生や減感 10 が著しく、これらを回避するために使用量を減らすと本 来の光吸収効果が十分に得られなくなってしまう。この ような問題に対し、特定層を染着するような拡散性を抑 えた染料が知られており、耐拡散性の染料として例え ば、米国特許第2,538,008号、同2,538, 009号、同4,420,555号、同4,940,6 54号の各明細書、特開昭61-204630号、同6 1-205934号、同62-32460号、同62-56958号、同62-92949号、同62-222 248号、同63-40143号、同63-18474 9号、同63-316852号、特開平1-17904 2号、同3-75632号、同3-109535号、同 3-144438号、同3-179441号、同4-3 62634号、同5-53241号、同5-86056 号、同5-209133号、同5-289239号、同 5-296848号等に油溶性の分散染料が記載されて いる。

【0008】また、水に不溶性の染料の固体微粒子を用いて染料を耐拡散化させる方法がWO88/4,794号、米国特許第4,904,565号、米国特許第4,923,788号、特開昭63-197943号、同64-40827号、特開平1-155341号、同1-172828号、同2-1839号、同2-110453号、同3-2341号、同3-236644号、同3-216645号、同3-216645号、同3-216646号、同3-217838号、同3-231241号、同4-37740号、同4-37841号、同4-44033号、同4-116548号、同4-296848号、同5-197079号、同6-110155号等に記載されている。

【0009】しかし、これらの化合物は処理工程における脱色性の点で不十分であり処理後に色汚染を残すという欠点を有していた。また、耐拡散性という点でも十分とはいえず、感度、カブリに悪影響を与えていた。

【0010】また、3、5-ビラゾリジンジオン母核を

有する水不溶性の染料として特開平3-167546 号、同3-208044号、同3-208045号、同3-208046号記載の染料が知られている。これらの染料は耐拡散性、脱色性をある程度両立しているものの、まだ十分なレベルとはいえず、また、有機溶媒に対する溶解性が小さいため、目的に応じた光学濃度が得られなかったり、染料が析出し、表面にざらつきが生じるという問題点を有していた。また、写真感光材料中での経時での保存性が悪く、さらなる改良が望まれていた。

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は 特定層を任意に染着することができ、現像処理において は近年の迅速処理に対応する脱色性が改良され、かつ前 述した染料に要求される性能を満足した新規な耐拡散染 料を含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供すること である。

[0012]

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

20 【0013】(1) 下記一般式(1)で表される発色 現像主薬反応性染料を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

[0014]

[4L3]

一般式(1)

$$A = L_1 + \left(L_2 = L_3\right)_{R} + \left(L_3 = L_3\right)_$$

【0015】式中、Aは酸性核を表し、Xは酸素原子又 は硫黄原子を表し、R1、R2、R3は水素原子又は置換 しうる基を表し、R1、R2、R3は同一であっても異なっていてもよい。また、R1とR2で環を形成してもよい。L1、L2、L3はメチン基を表し、nは0、1又は 2を表す。更に、一般式(1)は分子内にカルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、-SO2NHCOR4、-CONHSO2R4、-CONHCOR4(R4はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アミノ基を表す。)で表される基を少なくとも一つ有する。

40 【0016】(2) 下記一般式(2)で表される油溶性染料を少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

[0017]

【化4】

一般式 (2)

$$\begin{array}{c|c}
R_5 & \\
N & \\
R_6 & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_9 & R_8 \\
R_7 & \\
R_7 & \\
\end{array}$$

【0018】式中、 R_s 、 R_s はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 R_s 、 R_s は同一であっても異なっていてもよい。また、 R_s と R_s で環を形成してもよい。Yは酸素又は硫黄原子を表し、 R_r 、 R_s 、 R_s は同一であっても異なっていてもよい。また、 R_r と R_s で環を形成してもよい。 L_4 、 L_5 、 L_5 はメチン基を表し、mは0、1又は2を表す。更に、一般式(2)は分子内にカルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、 $-SO_2NHCOR_{10}$ 、 $-CONHSO_2R_{10}$ 、 $-CONHCOR_{10}$ (R_1 0はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アミノ基を表す。)で表される基を少なくとも一つ有する。

【0019】(3) 前記一般式(1)又は(2)で表される染料を高沸点溶媒の溶液状態で含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】本発明を更に詳しく説明する。

【0021】一般式(1) において R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子又は置換しうる基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一であっても異なっていてもよい。また、 R_1 及び R_2 で環を形成してもよい。

【0022】R₁、R₂、R₃で表される置換しうる基と 基、4-してはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複 30 できる。 素環基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリー 【002 ルオキシ基、メルカプト基、カルボキシル基、アルコキ カプト者 シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル 基、イン 基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基等が オクチル 挙げられる。 2-アミ

【0023】一般式(1)においてR1、R2、R3で表されるアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、ブロビル基、iープロビル基、ブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヘキサデシル基等が挙げられる。該アルキル基は置換基を有するものを含み、置換基としては、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0024】R₁、R₂、R₃で表されるシクロアルキル キシエトキシカルボニル基、2-基としては例えばシクロプロピル基、シクロブチル基 シカルボニル基、2-メトキシカンロベンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 ボニル基、2-メタンスルホニル 該シクロアルキル基は置換基を有するものを含み、該置 50 ニル基等を挙げることができる。

換基は前記のアルキル基、又はアルキル基の置換基として挙げたものを挙げることができる。

【0025】R₁、R₂、R₃で表されるアリール基とし 10 てはフェニル基、1-ナフチル基等を挙げることができ る。該アリール基は置換基を有するものを含み、該置換 基は前記のアルキル基、又はアルキル基の置換基として 挙げたものを挙げることができる。

【0026】ハロゲン原子としては例えばフッ素原子、 塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ る。

【0027】アルコキシ基としては、そのアルキル部が 前述のアルキル基、シクロアルキル基と同義で、例えば メトキシ基、エトキシ基、イソブロビルオキシ基、ブト 20 キシ基、tーブトキシ基、オクチルオキシ基、シクロベ ンチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-アミノ エトキシ基、2-メアノエトキシ基、2-ヒドロキシエ トキシ基、2-メタンスルホニルアミノエトキシ基、2 -エトキシカルボニルエトキシ基、ベンジルオキシ基等 を挙げることができる。

【0028】アリールオキシ基としては、そのアリール部が前述のアリール基と同義で、例えばフェノキシ基、1ーナフトキシ基、2,5ージー tーアミルフェノキシ基、基、4ージメチルアミノフェノキシ基等を挙げることができる。

【0029】メルカプト基としては、例えばメチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロビルメルカプト基、イソプロビルメルカプト基、ブチルメルカプト基、オクチルメルカプト基、シクロヘキシルメルカプト基、2-エトキシエチルメルカプト基、2-ヒドロキシエチルメルカプト基、フェニルメルカプト基等を挙げることができる。

【0030】アルコキシカルボニル基としては、そのアルキル部が前述のアルキル基、シクロアルキル基と同義 で、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル 基、イソプロビルオキシカルボニル基、 tertーブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、2-メトキシカルボニル基、2-シアノエトキシカルボニル基、2-メトキシカルボニル基、2-メトキシカルボニルエトキシカルボニル基、2-メトキシカルボニルエトキシカルボニル基、2-メトキシカルボニルエトキシカルボニル基、2-メタンスルホニルアミノエトキシカルボニル基、2-メタンスルホニルアミノエトキシカルボニル基、2-メタンスルホニルアミノエトキシカルボニル基等を挙げることができる。

基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフ ァモイル基で置換されていてもよい。

【0031】アリールオキシカルボニル基としては、そ のアリール部が前述のアリール基と同義で、例えばフェ ノキシカルボニル基、2-メチルフェノキシカルボニル 基、3-ニトロフェノキシカルボニル基、4-メトキシ フェノキシカルボニル基、4-メタンスルホニルアミノ フェノキシカルボニル基、2-ナフトキシ基等が挙げら れる。

【0036】L1、L2、L3で表されるメチン基として は置換基を有するものを含み、該置換基としてはアルキ ル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ハロ ゲン原子、アルコキシ基、水酸基、カルコキシカルボニ ル基、カルバモイル基が挙げられ、該置換基の例として はそれぞれ前述したものを挙げることができる。

【0032】アシル基としては、例えばアセチル基、プ ロビオニル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ベンゾイ 基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-エタンスル ホニルアミノベンゾイル基、3-メチルベンゾイル基、 2-エトキシカルボニルベンゾイル基等が挙げられる。 【0033】スルホニル基としては、例えばメチルスル ホニル基、エチルスルホニル基、プロビルスルホニル 基、イソプロピルスルホニル基、t-ブチルスルホニル 基、オクチルスルホニル基、シクロペンチルスルホニル

【0037】一般式(1)で表される染料は分子内にカ ル基、4-ニトロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル 10 ルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、 -SO, NHCOR4, -CONHSO, R4, -CONH COR4(R4はアルキル基、シクロアルキル基、アリー ル基、複素環基、アルコキシ基、アミノ基を表す)で表 される基を少なくとも一つ有するものである。

【0034】カルバモイル基、スルファモイル基は前述 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオ 20 【0039】 キシ基で置換されていてもよい。

基、フェニルスルホニル基等を挙げることができる。

【0038】一般式(1)において、Aで表される酸性 核は、好ましくは電子吸引基によって挟まれたメチレン 基又は環状のケトメチレン基である。以下に、上記酸性 核の具体例を示すが、該具体例はケト体又はその類似体 のみを示す。

【0035】アミノ基は、前述のアルキル基、アリール

[{t5]

$$\frac{R_{11}CO}{R_{12}CO}$$
C=

9

A---2

$$R_{11}R_{12}NCO$$
 $R_{13}CO$
 $C =$

A-3

A-4

A--5

A----(

A---7

$$R_{11}R_{12}NCO$$

 $R_{13}OCO$ $C =$

8—A

A---9

$$R_{11}SO_2$$
 $c = R_{12}SO_2$

A-10

$$R_{11}OCO > C =$$

A-11

$$R_{11}SO_2$$
 $C =$

A-12

$$R_{11}R_{12}NSO_2 > C = NC$$

A--13

$$\frac{R_{11}R_{12}NCO}{R_{13}R_{14}NCO}c =$$

A-14

$$R_{11}CO > C =$$

A-15

A---16

A—17

A---18

[0040]

【化6】

A-19
R₁₁
O
S
R₁₂
O

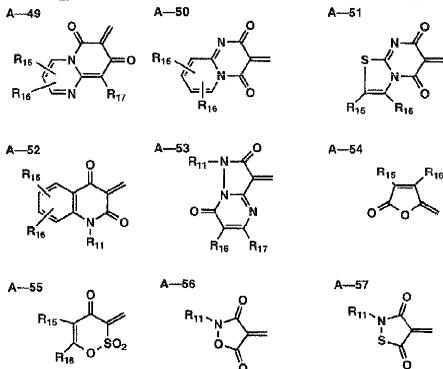
12

$$\begin{array}{c}
A-23 \\
O = \\
N = \\
N = \\
R_{11}
\end{array}$$

[0041]

【化7】

[0042]



【0043】上記「化5」~「化8」において、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表し、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、上述したR₁、R₂、R₃の置換基と同義の基を置換できる。

【0044】 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} は、 R_{1} 、 R_{2} 、 R_{3} で表される置換しうる基と同義である。

【0045】一般式(2) において、R,、R。で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基は上述のR1、R2、R3で定義した各基と同義である。

【0046】L₄、L₅、L₆は上述のL₁、L₂、L₁と同義である。

【0047】更に、一般式(2)は分子内にカルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、 $-SO_2$ NHCOR₁₀、 $-CONHSO_2$ R₁₀、-CONHCO R₁₀(R₁₀はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アミノ基を表す。)で表される基を少なくとも一つ有する。R₁₀は上述のR₁と同義である。

【0048】 R_{7} 、 R_{8} 、 R_{9} で表される置換しうる基は上述の R_{1} 、 R_{2} 、 R_{3} と同義である。

【0049】本発明の発色現像主葉反応性染料とは、発色現像主葉と反応する染料であればよい。本発明の染料は、通常の染料同様アルカリ溶液中で流出し、また亜硫酸イオン存在下でも脱色、流出するが、更に発色現像主薬との反応により顕著な脱色性を有する。本発明でいう脱色とは染料自体が消色する場合でも、写真感光材料外へ流出する場合のどちらでもよく、現像処理前と現像処理後の写真感光材料の色調が変化することをいう。

【0050】一般式(1)又は(2)で表わされる染料をフィルター染料又はアンチハレーション染料として使用する場合、効果のある任意の量を使用できるが光学濃度が0.05から3.5の範囲になるように使用し、一般には感光材料の面積当たり1mgから800mgになるように塗布して用いる。添加時期は塗布される前のいかなる時期でもよい。

【0051】一般式(1)又は(2)で表される染料を 高沸点溶媒の溶液状態で含むとは、一般式(1)又は (2)で表される染料を高沸点溶媒に溶解して写真感光 材料中に添加されていることを意味する。

【0052】本発明の染料は、乳剤層、その他の親水性コロイド層(中間層、保護層、アンチハレーション層、フィルター層等)中に以下に示すような公知の方法で分散することができる。

【0053】一般式(1)又は(2)で示される化合物を実質的に水に不溶で沸点が160℃以上の高沸点の溶媒に溶解した溶液を親水性コロイド溶液に加えて分散する。この高沸点溶媒としては米国特許第2、322、027号に記載されているような例えば、フタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェートなど)、ケエン酸エステル(アセチルクエン酸トリブチルなど)、アルキルアミド(ジエチルラウリルアミドなど)、アルキルアミド(ジエチルラウリルアミドなど)、脂肪酸エステル類(ジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレートなど)、トリメシン酸エステル類(トリメシン酸トリブ50チルなど)が使用できる。また、沸点30ないし60℃

の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級 アルキルアセテートプロピオン酸エチル、sec‐ブチ ルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシ エチルアセテート、メチルセロソルブアセテートや水に 溶解しやすい溶媒、例えば、メタノール、エタノール等

17

*【0054】次に本発明に用いられる染料の具体的例示 化合物を挙げるが本発明はこれらに限定されるものでは ない。

[0055]

[化9]

(10)

のアルコールを用いることもできる。 5 C₄H₉SO₂NHCH₂CH₂ 6 CH₃SO₂NH 7 C4H9SO2NHCH2CH2O 8 C4H9NHSO2 9 CH3CH2CHNHSO2

[化10] [0056]

17
$$CH_3SO_2NH$$
 $CONH$ $CONH$

[0057] [化11]

C4H9SO2NHCH2CH2CONH

21 22 C2H5OCH2CH2NHSO2 18 C2H5OCH2CH2NHSO2 19 C2H4NHSO2CH3 C₂H₄NHSO₂CH₃ C₄H₉CONHCO 20 CH2COOCH3 21 22 C4H9CONHCO 23 C₄H₉CONHCO 24 C4H9CONHCO C4H9CONHCO C₅H₁₁CONHSO₂ 25 C₆H₁₁CONHSO₂

[(12]

[0059] 【化13】

25

(14)

34
$$C_2H_5$$
 N = CH-CH=CH-CH=CH O OC_3H_7 $(CH_9)_2CHNHSO_2$

35
$$C_3H_7CONHCO$$
 N
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

37

[0060] [(14]

27

28

$$(CH_3)_2CHSO_2NH \longrightarrow O CH_2CH_2OCH_3$$

$$CH_3CH_3CHSO_2NH \longrightarrow CH_2CH_2OCH_3$$

$$CH_3CHSO_2NH \longrightarrow CH_2CH_2OCH_3$$

39

$$C_4H_9SO_2NHCH_2CH_2$$
 $CH_2COOC_2H_5$
 CH_3

40
$$C_4H_9CONHCO \longrightarrow C_2H_6$$

$$C_2H_6$$

41

【0061】一般式(1)で示される化合物は米国特許第4,853,366号記載の方法に準じて3,5-ビラゾリジンジオンとアルデヒドの反応により容易に合成できる。

【0062】3、5-ビラゾリジンジオンは各種ヒドラ

ジン誘導体とマロン酸又はそのエステルとの縮合により 合成できる。

【0063】以下に具体的な合成法を示す。

[0064]

【化15】

(例示化合物18の合成)

【0065】中間体2の合成

15.0gの中間体1を150mlのテトラヒドロフラ ンに溶解し、ジシクロヘキシルカルボジイミド14.1 g加え、氷冷下、3.24gのマロン酸を少量ずつ加 え、3時間反応させた。反応液をろ過し固形物を除去 し、ろ液を減圧下溶媒を留去した。析出する固体をエタ ノールで再結晶し、淡黄色粉末の中間体2を15.5g 得た。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトル、赤外吸 収スペクトルにより構造を確認した。

【0066】例示化合物18の合成

7. 5gの中間体2と5-ビス(2-メトキシエチル) アミノー2-フルフラール3.3gを40mlの1-ブ ロパノールに溶解し、1時間加熱還流させる。反応液を 冷却し析出する例示化合物18の黄色粉末をろ取する。 収量は8. 6gであった。核磁気共鳴スペクトル、赤外 吸収スペクトル、マススペクトルにより構造を確認し た。メタノール中での吸収極大は491nmであった。 【0067】なお、他の傾示化合物についても同様の方 法で合成することができる。

【0068】本発明の写真感光材料に用いられるハロゲ ン化銀乳剤は公知のものが使用できるが、好ましく用い られるハロゲン化銀乳剤としては、例えば内部高沃度型 40 は、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアン酸などが挙げら 単分散粒子が挙げられる。結晶の晶癖は立方体、14面 体、8面体及びその中間の(111)面と(100)面 が任意に混在していてもよい。

【0069】ハロゲン化銀の結晶構造は、内部と外部が 異なったハロゲン化銀組成からなっていてもよい。好ま しい態様としての乳剤は、高ヨウ素のコア部分に低ヨウ 素のシェル層からなる二層構造を有したコア/シェル型 単分散乳剤である。高ヨウ素部のヨウ化銀含量は20~ 40モル%で特に好ましくは20~30モル%である。 【0070】本発明に好ましく用いられるもう1つのハ 50 下に記載箇所を示す。

ロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比が1より大きい平 20 板状粒子である。かかる平板状粒子の利点は、分光増感 効率の向上、画像の粒状性及び鮮鋭性の改良などが得ら れる。

【0071】一般に平板状ハロゲン化銀粒子とは、二つ の対向する並行な主平面を有する粒子をいい、粒子厚さ に対する粒径の比(以下アスペクト比と称す)の平均値 が1.3より大きいものをいう。ここで粒径とは、平均 投影面積径(以下粒径と記す)のことで、該平板状ハロ ゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径(該ハロゲン化銀 粒子と同じ投影面積を有する円の直径)で示され、厚さ 30 とは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主 平面間の平均距離を示す。

【0072】本発明の写真感光材料に用いられるハロゲ ン化銀乳剤は物理熟成、化学熟成及び分光増感を行なっ たものを使用することが好ましい。

【0073】本発明の写真感光材料には、化学増感剤と して、硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤等を用 いることができる。

【0074】化学増感に於いては、金増感を併用するこ とにより、更に高感度化できる。有用な金増感剤として れる。

【0075】増感色素としては、シアニン色素、メロシ アニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色 素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ス チリル色素、ヘミオキソノール色素、オキソノール、メ ロスチリル及びストレプトシアニンを含むポリメチン染 料を挙げることができる。

【0076】本発明に使用できる公知の写真用添加剤は 下記リサーチ・ディスクロージャに記載されている。以

	0	\cap	7	77	٦
ı.	\circ	\sim	- 1	ŧ	4

〔項目〕	(RD30	8119の頁〕	(RD17643)	(RD18716)	
色濁り防止剤	1.002	VII-I項	25	650	
色素画像安定剤	1001	VIIJ項	25		
增白剤	998	V	24		
光吸収剤	1003	VIII	25~26		
光散乱剤	1003	VIII			
フィルター染料	1003	VIII	25~26		
バインダー	100	3	ΙX		26
651	L				
スタチック防止剤	100	6 X I	II		2 7
650)				
硬膜剤	1004	Χ	26	651	
可塑剤	1006	XII	27	650	
潤滑剤	1006	XII	27	650	
活性剤・塗布助剤	1005	XI	26~27	650	
マット剤	1007 X	(VI			

現像剤(感光材料中に含有)1011 XX-B項

* ている。以下に関連ある記載箇所を示す。

本発明には種々のカブラーを使用することができ、その

[0078]

具体例は、下記リサーチ・ディスクロージャに記載され*20

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	(RD17643) (RD18716)
イエローカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
マゼンタカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
シアンカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
カラードカプラー	1002 VII-G項	VII G項
DIRカプラー	1001 VII-F項	VII F項
BARカプラー	1002 VII-F項	
その他の有用残基放出カプラー	1001 VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII-E項	

本発明に使用できる添加剤は、RD308119XIVに 記載されている分散法などにより、添加することができ る。

【0079】本発明においては、前述RD17643 28頁、RD18716 647~8頁及びRD308 119のXIXに記載されている支持体を使用することが できる。

[0080]本発明の写真感光材料には、前述RD30 8119VII-K項に記載されているフィルター層や中 間層等の補助層を設けることができる。

[0081]本発明の写真感光材料は、前述RD308 40 組成の分散液を調製した。

ネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反 転フィルム、カラーポジフィルムに代表される種々のカ ラー感光材料に適用することができる。

【0082】本発明は、一般用若しくは映画用のカラー

30※ト構成等の様々な層構成をとることができる。

[0083]

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが本発 明の実施例はとれらに限定されるものではない。

【0084】実施例1

(1) 超音波分散機を用いて乳化分散された下記に示す

119VII-K項に記載されている順層、遮層、ユニッ ※ 【0085】	
本発明の例示化合物 1	0.25g
トリクレジルフォスフェート	0.42g
酢酸エチル	1.2 m l
界面活性剤(A)	1.4 m l
10%ゼラチン水溶液	12.3g
上記分散液用いて下記に示す組成の塗布液を調製した。★ ★【0086】	
上記分散液	11. 1g
10%ゼラチン水溶液	17.0g
純水	5.8 m l

界面活性(B)の1%水溶液 硬膜剤(1)の1%水溶液

34

1.4 m l 15.4ml

[0087]

界面活性剤(A)

* * 【化16】 FC3H7 SO₃Na FC3H

界面活性剤(B) NaO₃S-CHCOOCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉ CH2COOCH2CH(C2H5)C4H9

硬膜剤(1)

CH2=CHSO2CH2CH2SO2CH=CH2

塗布液をゼラチンが1.2g/m²になるように塗布 し、乾燥して試料1-1とした。

【0089】試料1-1の例示化合物1に代えて表1に 示す例示化合物及び下記比較染料1、2、3及び4を用 いて同様に試料を作成し、それぞれ試料1-2~1-1

【0088】トリアセチルセルロース支持体上に上記の 20 8とした。この時、比較染料4は溶媒に対する溶解度が 低く、溶媒の添加量を増やして分散液を調製したが、油 滴が試料表面にしみだしてしまい、試料が作成できなか った。

> [0090] 【化17】

比較染料 4

特開平3-167546記載の染料

【0091】これらの各試料を下記組成の現像液に25 * [0092] °Cで1分間浸透し、20秒間水洗した後、乾燥した。

(現像液の組成)

3. 0 g メトール 45.0g 無水亜硫酸ナトリウム 12. Og ハイドロキノン 80.0g 炭酸ナトリウム1水塩 2. 0g 臭化カリウム

水を加えて1リットルとする。

【0093】 (脱色率) 現像液浸漬前、浸漬後の各試料 の可視スペクトルを測定し、吸収極大波長における吸光 度の差から脱色率を求めた。

[0094]

脱色率=〔(E1-E2)/E1〕×100

漬後の吸光度を表わす。)

〈耐拡散性〉また、上記と同様に調製した試料1-1~ 1-18をpH7.0の緩衝液に10分間浸漬した後乾 燥した。

【0095】緩衝液に浸漬する前、浸漬後の各試料の可 (E1は現像液浸透前の吸光度であり、E2は現像液浸 50 視スペクトルを測定し、吸収極大波長における吸光度の

※ラー感光材料である試料No.21を作製した。

【 0 1 0 0 】 数値は特に記載のない限り 1 m² 当たりの

グラム数を示す。又、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に

換算して示し、増感色素は銀1モル当たりのモル数で示

比から耐拡散性を求めた。

* 結果を表1に示す。

【0096】耐拡散性=E4/E3

[0097]

(E3は緩衝液浸漬前の吸光度であり、E4は緩衝液浸

【表1】

漬後の吸光度を表わす。)

*

試料No.	第9層	脱色率 {%}	耐拡散性
1-1(本発明)	例示化合物1	96	0.97
1-2(本発明)	例示化合物6	94	0.96
1-3 (本発明)	例示化合物8	96	0.95
1-4(本発明)	例示化合物11	96	0.98
1-5 (本発明)	例示化合物13	96	0.95
1-6(本発明)	例示化合物15	95	0.95
1-7(本発明)	例示化合物17	96	0.94
1-8 (本発明)	例示化合物18	97	0.97
1-9 (本発明)	例示化合物20	97	0.96
1-10 (本発明)	例示化合物22	96	0.96
1-11 (本発明)	例示化合物25	97	0.97
1-12 (本発明)	例示化合物28	95	0.98
1-13 (本発明)	例示化合物31	96	0.95
1-14 (本発明)	例示化合物37	97	0.97
1-15(比較例)	比較染料1	79	0.74
1-16 (比較例)	比較染料2	57	0.53
1-17(比較例)	比較染料3	82	0.66
1-18(比較例)	比較染料4		***

【0098】表1の結果から明らかなように本発明の染料は比較染料に比べ良好な脱色性及び耐拡散性を示すことがわかる。

【0099】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、 下記に示すような組成をもつ各層から構成された多層カ※

第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀0, 15紫外線吸収剤(UV-S)0, 20高沸点溶媒(Oil-1)0, 16ゼラチン1, 64

した。

【0101】試料21

第2層:中間層

ゼラチン 0.80

第3層:低感度赤感性層

沃臭化銀乳剤A 0.44

沃臭化銀乳剤C 0.11

 増感色素(SD-1)
 2.6×10⁻⁵

 増感色素(SD-2)
 2.6×10⁻⁵

増感色素 (SD-3) 3. 1×10⁻¹ 2. 3×10⁻¹

 増感色素(SD-4)
 2.3×10⁻¹

 増感色素(SD-5)
 2.8×10⁻¹

対象世界(3D-37 シアンカプラー(C-1) 0.35

カラードシアンカプラー (CC-1) 0.065

高沸点溶媒(Oil-1)0.33ゼラチン0.73。

[0102]

第4層:中感度赤感性層

特開平9-	3	1	4	0	1

39	40
沃臭化銀乳剤C	0, 39
増感色素(S D−1)	1. 3×10 ⁻⁴
增感色素 (SD-2)	1. 3×1 0 ⁻⁴
增感色素(S D - 3)	2. 5×10 ⁻⁴
増感色素(SD-4)	1. 8×10 ^{- 8}
シアンカプラー(C-1)	0.24
カラードシアンカプラー(CC-1)	0.040
DIR化合物(DI-I)	0.025
高沸点溶媒(〇 i 1 - 1)	0.30
ゼラチン	0.59
第5層: 高感度赤感性層	
沃臭化銀乳剤D	0.91
增感色素 (SD-1)	8. 5×10 ⁻⁸
增感色素(SD-2)	9. 1×10 ⁻⁵
増感色素(SD-3)	1. 7×10 ⁻⁴
增感色素 (SD-4)	2.3×10^{-5}
増感色素 (SD-6)	1.1×10^{-5}
シアンカプラー(C-2)	0.10
カラードシアンカブラー(CC-1)	0.014
DIR化合物(DI-1)	7. 5×10^{-3}
高沸点溶媒(〇il-1)	0.12
ゼラチン	0.53
第6層:中間層	
ゼラチン	1. 14.
第7層:低感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤B	0.32
沃臭化銀乳剤C	0.74
増感色素(S D – 7)	$5. 5 \times 10^{-4}$
増感色素(S D - 1)	5. 2×10 ⁻⁵
增感色素(SD-12)	4. 8×10^{-5}
マゼンタカプラー(M-1)	0. 15
マゼンタカプラー(M-2)	0.37
カラードマゼンタカプラー(CM-1)	0. 20
DIR化合物(DI-2)	0.020
高沸点溶媒(〇 i 1 - 2)	0.65
ゼラチン	1.65
第8層:高感度緑感性層	
沃臭化銀乳剤E	0. 79
増感色素(SD-8)	1. 4×10-4
増感色素(SD-9)	1. 5 × 1 0 - 4
增感色素(S D-10)	1. 4×10^{-4}
增感色素(S D – 1 2)	7. 1×10^{-5}
マゼンタカプラー(M-2)	0.065
マゼンタカプラー(M-3)	0.025
カラードマゼンタカプラー(CM-2)	0.025
DIR化合物 (DI-3)	7. 0×10^{-4}
高沸点溶媒(O i 1-2)	0.15
ゼラチン	0, 46

第9層:イエローフィルター層

[0103]

(21)

	(22) 特開平9-311401
41.	42
黄色コロイド銀	0.10
化合物 (FS-1)	0.20
高沸点溶媒(〇 i 1 - 2)	0. 18
ゼラチン	1.20.
[0104]	
第10層: 低感度青感性層	
沃臭化銀乳剤B	0. 27
沃奧化銀乳剤C	0.32
増感色素(S D - 1 1)	5. 4×10 ⁻⁴
増感色素(SD-12)	$2. 0 \times 10^{-4}$
増感色素(SD-6)	6. 5×10^{-5}
イエローカプラー(Y – 1)	0.62
イエローカプラー(Y – 2)	0. 31
DIR化合物(DI-1)	$3. 0 \times 10^{-3}$
DIR化合物(DI-3)	6.0×10^{-4}
高沸点溶媒(O i 1-2)	0. 20
ゼラチン	1. 27
第11層:高感度青感性層	
沃臭化銀乳剤E	0.66
増感色素 (SD-11)	2. 8 × 1 0 - 4
増感色素(SD-12)	1. 1×10-4
增感色素(SD-6)	$1. 1 \times 10^{-5}$
イエローカプラー(Y – 1)	0.10
DIR化合物(DI-3)	1. 0 × 1 0 - 3
高沸点溶媒(〇il-2)	0. 04
ゼラチン	0.57。
[0105]	
第12層:第1保護層	
沃臭化銀乳剤(平均粒径 0.	0 4 μ m で、沃化銀含有率4.0 モル%)
	0.30
紫外線吸収剤(UV-S)	0.07
紫外線吸収剤(UV-A)	0.02
紫外線吸収剤(UV-B)	0.09
化合物(FS-1)	0. 25
高沸点溶媒(〇 i l - l)	0.07
高沸点溶媒(〇 i 1 - 3)	0.07
ゼラチン	1. 04
第13層:第2保護層	
アルカリ可溶性マット剤(平	P均粒径2μm) 0.15
ボリメチルメタクリレート	(平均粒径3μm) 0.04
滑り剤(WAX-1)	0.04
ゼラチン	0. 55
	剤S *【0106】上記試料に用いた乳剤は下記の通りであ 剤S る。尚平均粒径は同一体積の球の直径に換算した粒径で
	「の2 示した。また、各乳剤は金・硫黄増感を最適に施した。
種のAF-2、及び防腐剤AB-1を添加した。	
乳剤名 平均粒径AgⅠ	
含有率(モル%)	(μm)
乳剤A 2.0	0.27 正常晶14面体 1
2 A G100 100	4) 1) () 1 () 1 () 1 () 1 () 1 () 1

0.30

乳剤B

2. 0

正常晶14面体

1

1. 5

1. 5

1. 5

43

 乳剤C
 8.0
 0.38
 双晶8面体

 乳剤D
 8.0
 0.55
 双晶8面体

乳剤E 8.0 0.65 双晶8面体

* * (化18)

[0108]

$$C-1 \\ (t)C_5H_{11} \\ \hline \\ C_5H_{11}(t) \\ \hline \\ OCHCONH \\ \hline \\ C_4H_9 \\ \hline$$

$$C-2 \\ (t)C_5H_{11} \\ \hline \\ C_5H_{11}(t) \\ \hline \\ OCHCONH \\ OCH_2COOCH_3 \\ \hline \\ C_4H_9 \\ \hline \\ OCH_2COOCH_3 \\ \hline \\ C_1 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_1 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_4 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_4 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\ C$$

$$M-1$$

$$C_{\delta}H_{11}(t)$$

$$C_{\ell}$$

$$C_{\delta}H_{11}(t)$$

$$\begin{array}{c|c} M-2 \\ \hline \\ C\ell \\ \hline \\ C\ell \\ \end{array}$$

$$M-3$$

$$C_{1}$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

[(0109]] [(比19]]

Y-1

$$\begin{array}{c|c} C\ell \\ \hline \\ CH_3O \\ \hline \\ O \\ \hline \\ O \\ \hline \\ O \\ \hline \\ O \\ \hline \\ COOC_{1\ 2}H_{2.5} \\ \hline \\ \\ O \\ \hline \\ COOC_{1\ 2}H_{2.5} \\ \hline \end{array}$$

Y-2

CC-1

$$\begin{array}{c|c} C_5H_{11}(t) \\ \hline \\ CONH(CH_2)_40 \\ \hline \\ OH \\ NHCOCH_3 \\ \hline \\ NaO_3S \\ \hline \\ SO_3Na \\ \hline \end{array}$$

CM-1

$$CH_3O \longrightarrow N = N \longrightarrow NHCO \longrightarrow NHCOCH_2O \longrightarrow C_5H_{11}(t)$$

$$C\ell \longrightarrow C\ell$$

$$C\ell \longrightarrow C\ell$$

[0110]

40 【化20】

$$\begin{array}{c} & & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Oil-9

Oil-10

【化21】 [0111]

D I - 1

49

DI - 2

DI - 3

[0112]

【化22】

$$SU-2$$

$$\begin{array}{c} {\rm Na0_3S-CHC00C_8H_{1.7}} \\ {\rm CH_2C00C_8H_{1.7}} \end{array}$$

FS-1

$$H - 2$$

$$(CH2 = CHSO2CH2) + 20$$

WAX-1

$$\begin{array}{c|c} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ \hline CH_{3} - Si - 0 & Si - 0 \\ \hline CH_{3} & CH_{3} \\ \hline CH_{3} & CH_{3} \\ \end{array}$$

 $\overline{\mathtt{MW}}:30000$

[0113]

【化23】

$$\begin{array}{c}
0H \\
C_4H_9(t)
\end{array}$$

$$UV - A$$

$$H_{2}C$$
 CH_{2}
 $CH_{2}CH$
 CH
 $CONHC_{12}H_{25}$

$$UV - E$$

ST-1

A F - 1

[0114]

【化24】

 $\overset{55}{\text{S D}} - 1$ $C_2 H_5$ C_2H_5 =CH-CH=CH(CH₂)₃SO₃Na (CH₂)₃SO₃e

SD-2

$$\begin{array}{c|c} H_3CO & S & C_2H_5 \\ CH_3 & CH - CH = CH - CH_2)_3SO_3C \\ & (CH_2)_3SO_3Li & (CH_2)_3SO_3C \end{array}$$

SD = 3

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\$$

SD-4

SD-5

$$C_{\ell} = C_{H} - C_{H} = C_{H} - C_{H} = C_{H} - C_{\ell}$$

$$C_{2}H_{5} - C_{H} = C_{H} - C_{H} = C_{H} - C_{\ell}$$

$$C_{2}H_{5} - C_{H} = C_{H} - C_{H} = C_{H} - C_{H}$$

SD-6

[0115] 【化25】

$$SD-7$$

$$\begin{array}{c} H_{3}C \\ C_{1} \\ C_{1} \\ C_{1} \\ C_{1} \\ C_{2} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{4} \\ C_{1} \\ C_{2} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{4} \\ C_{2} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{4} \\ C_{2} \\ C_{5} \\ C_{8} \\ C_{8} \\ C_{1} \\ C_{1} \\ C_{2} \\ C_{3} \\ C_{3} \\ C_{4} \\ C_{5} \\ C_{6} \\ C_{7} \\ C_{8} \\ C_{8}$$

(30)

$$SD-8$$

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

SD-9

$$\begin{array}{c|c}
C_{2}H_{5} & & & \\
C_{1}H_{5} & & & \\
C_{2}H_{5} & & & \\
C_{3}H_{5} & & & \\
C_{4}H_{5} & & & \\
C_{5}H_{5} & & & \\
C_{7}H_{5} & & & \\
C_{8}H_{5} & & & \\
C_{8$$

SD - 10

$$CH = C - CH$$

$$CH_2)_3 SO_3 \circ (CH_2)_3 SO_3 H \cdot N(C_2H_5)_3$$

S D -11

[0116]

【化26】

S D
$$-12$$

CH

CH

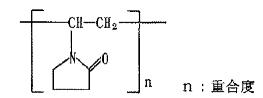
CH

CH

SO3NA

(CH2)3SO3NA

AF-2



AB-1

成分A:B:C=50:46:4(モル比)

【0117】上記試料No. 21において第9層(イエ ローフィルター層)に添加する黄色コロイド銀に変え て、下記の分散物を染料の添加量が1m³当たり200 にして試料22~45を作製した。

【0118】分散方法

1.5gの染料を15gの酢酸エチル及び3.0gの高 沸点溶媒に溶解し、純水100g、ゼラチン10g、ト リイソプロビルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.3 gの溶液に加えた後、高速インベラー分散機(パワーホ モジナイザーPM-1型、日本精機製作所製)により2 000rpmにて1時間分散した。

【0119】試料No.21~45について、白色光に よりセンシトメトリー用露光を行なった後、下記の処理 40 工程により処理を行ない、緑感光性乳剤層のカブリと感 度を求めた。

【0120】なお、カブリは、各試料について下記処理 工程の発色現像を行わずに漂白以降の処理工程により処 理した場合の緑色光濃度に対する下記処理工程で処理を 行なった場合の未露光部の緑色光濃度の増加分により求 めた。

【0121】また、感度はカブリ+0.3の濃度を与え* 〈発色現像液〉

* るのに必要な露光量の逆数より求め、試料No. 21を 100とする相対値で示した。

【0122】また、試料No.21~45について、各 mgになるように添加した以外は試料No.21と同様 30 試料を40℃、相対湿度90%の条件に5日間放置した 後、白色光によりセンシトメトリー用露光を行ない、下 記の処理工程により処理を行ない、青感光性乳剤層の感 度を求めることにより、各試料の生保存性を評価した。 なお、感度はカブリ+0.3の濃度を与えるのに必要な 露光量の逆数より求め、試料No, 21を100とする 相対値で示した。結果をまとめて表2に示した。

【0123】処理工程(38℃)

	発色	現像	3分15秒
	漂	É	6分30秒
0	水	洗	3分15秒
	定	着	6分30秒
	水	洗	3分15秒
	安定	1 ヒ	1分30秒
	古か	A-52	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りで ある。

[0124]

4-アミノー3-メチルーN-エチルーN-($\beta-$ ヒドロキシエチル)

.

62 614.75g アニリン・硫酸塩 4.25g 無水亜硫酸ナトリウム 2. 0g ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 無水炭酸カリウム 37.5g 1.3g 臭化ナトウム 沃化カリウム 1. 0 mg ニトリロ酢酸・3ナトリウム塩(1水塩) 2. 5g 水酸化カリウム 1. 0 g 水を加えて1リットルとする。

(32)

[0125]

10

〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩100gエチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩10.0g臭化アンモニウム150.0g水酢酸10ミリリットル水を加えて1リットルとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

[0126]

〈定着液〉

チオ硫酸アンモニウム175.0g無水亜硫酸ナトリウム8.5gメタ亜硫酸ナトリウム2.3g水を加えて1リットルとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

[0127]

<安定化液>

ボルマリン (37%水溶液) 1.5ミリリットル コニダックス (コニカ株式会社製) 7.5ミリリットル 水を加えて1リットルとする。

【0128】以上の結果を表2に示す。

【表2】

[0129]

試料 No.	染料	高沸点溶媒	藤度	カフ・リ	生保存性	做考
	ንም ተተ 	同加州沿海				
21			100	0.23	92	比較例
2 2	比較染料2	Oil-2	90	0.17	53	比較例
23	比較染料3	Oil-2	94	0.15	70	比較例
24	16	OI ⊢ 2	105	0.09	102	本発明
25	18	Oi⊢2	106	0.08	103	本発明
26	2 4	0i⊢2	108	0.08	103	本発明
27	16	OI[-3	106	0.10	100	本発明
28	18	Oil-3	105	0.10	104	本発明
29	24	OII3	107	0.08	100	本発明
30	16	Oil-4	106	0.09	101	本発明
3 1	18	Qil-4	108	0.09	100	本発明
3 2	24	OII-4	105	0.08	102	本発明
33	16	OII5	106	0.07	102	本発明
3 4	18	011-5	109	0.10	101	本発明
3 5	24	Oil-6	104	0.08	103	本発明
36	1 B	Oi⊢6	107	0.10	100	本発明
37	18	OII7	106	0.08	101	本発明
38	18	Oil-8	106	0.09	102	本発明
3 9	18	0ì⊢9	104	0.10	100	本発明
40	18	Oil-10	105	0.07	103	本発明
41	24	Oil−6	106	0.08	101	本発明
4 2	24	011-7	105	0.08	103	本発明
43	2 4	Oil-8	106	0.10	100	本発明
44	24	O11-9	108	0.07	102	本発明
45	2 4	01-10	107	0.08	101	本発明

【0130】表2から明らかなように、黄色コロイド銀 を用いた試料No. 21に対して本発明外の染料の高沸 点溶媒分散物を用いた試料No. 22及び試料No. 2 の、感度の低下が大きく、また経時保存後の青感光性乳 剤層の感度の低下が著しい。これに対し本発明の油溶性 染料の高沸点溶媒分散物を用いた試料No. 24~45 は何れも、緑感光性乳剤層のカブリが低く、かつ生保存米

[0133]

*性に優れている。

【0131】実施例3

実施例1の試料No. 1-1から試料No. 1-17に 3は、緑感光性乳剤層のカブリの低減は認められるもの 30 ついて、下記の処理液A及び処理液Bにより38℃で3 分15秒間処理を行い、実施例1と同様に各試料の脱色 率を求めることにより、発色現像主薬の有無による脱色 率の違いを求めた。結果を表3に示す。

[0132]

処理液A 処理液B $4-r \le J-3-y \le J-N-x \le J-N-(\beta-c)$ アニリン・硫酸塩 無し 4.75g 37.5g 無水炭酸カリウム 37.5g 1. 3 g 1. 3g 臭化ナトリウム ニトリロ酢酸・3ナトリウム塩(一水塩) 2.5g 2.5g 水酸化カリウム 1. 0g 1. 0 g 水を加えて1リットルとし、10%水酸化カリウム水溶液又は20%硫酸を用

いてpH10、05に調製する。 【表3】

試料 No.	脱色率(処理液 A)	脱色率(処理液 B)
11 (本発明)	13	90
1-2 (本発明)	11	94
1-3 (本発明)	14	93
1-4 (本発明)	12	95
1-5 (本発明)	15	92
1-6 (本発明)	13	94
1-7 (本発明)	14	95
1-8 (本発明)	11	92
1-9 (本発明)	11	96
1-10 (本発明)	10	95
1-11 (本発明)	12	94
1-12 (本発明)	13	92
1-13 (本発明)	11	91
1-14 (本発明)	14	93
1-15 (比較例)	17	18
1-16 (比較例)	19	25
1-17 (比較例)	20	21

【0134】表3からも明らかなように、本発明外の染 料を用いた試料No. 1-15~1-17は、発色現像 20 【発明の効果】本発明により、特定層を任意に染着する 主薬による脱色率の向上は僅かであるが、本発明の染料 を用いた試料No. 1-1~1-14は何れも処理液に 発色現像主薬を添加することにより脱色率が大幅に向上 している。

* [0135]

ことができ、迅速現像処理の脱色性が改良され、かつ、 感光材料に悪影響を与えない、新規な耐拡散染料を含有 するハロゲン化銀写真感光材料を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(72)発明者 仲川 敏

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内